

Mémoire

SUR LE

PHOSPHATE AMMONIACO-MAGNÉSIEN,

Par M. GUIBOURT,

Professeur d'Histoire naturelle pharmaceutique à l'École spéciale de Pharmacie de Paris, membre correspondant de l'Académie, etc.

Le phosphate ammoniaco-magnésien a été découvert par Fourcroy. Ce grand chimiste l'a trouvé d'abord dans un calcul très volumineux, provenant de l'intestin d'un cheval, et qui en était presqu'entièrement formé. Quelques années plus tard, Fourcroy, Vauquelin et Wollaston, en démontrèrent la présence dans un certain nombre de calculs urinaires de l'homme. Il y existe communément associé au phosphate de chaux, et constituant ce qu'on appelle le *calcul fusible ;* mais on peut aussi le rencontrer isolé, ainsi que j'ai eu occasion de le constater sur deux calculs rénaux, qui étaient blancs, durs et demi-transparents, à peu près comme de l'ivoire.

Enfin, M. le docteur Royer a trouvé ce sel cristallisé sur le péritoine d'un homme mort de fièvre typhoïde.

Ce petit nombre de citations suffit pour montrer l'intérêt qui s'attache au sel, dont je désire aujourd'hui déterminer les caractères et la composition.

Fourcroy supposait que le phosphate ammoniaco-magnésien était formé de parties à peu près égales de phosphate de magnésie, de phosphate d'ammoniaque et d'eau. Il en résultait que l'eau et l'ammoniaque étant dégagés par l'action du feu, il devait rester du biphosphate de magnésie, susceptible de fournir du phosphore, par l'intermède du charbon ; cependant, Vauquelin fit l'observation que le produit de la calcination du sel double n'était pas acide ; ce qui le portait à croire que ce sel contenait une quantité de magnésie suffisante pour neutraliser à elle seule l'acide phosphorique.

La manière de voir de Fourcroy parut recevoir une confirmation presque complète, par l'analyse que fit, en 1821, M. Anatole Riffaut, d'un phosphate ammoniaco-magnésien, obtenu en précipitant, au moyen du phosphate de soude, un soluté mixte de sulfate de magnésie et de carbonate d'ammoniaque.

M. Riffaut trouva ce sel composé de

Phosphate de magnésie. . . .	$\underline{P}\ Mg^2$	31,90.
Phosphate d'ammoniaque . .	$\underline{P}\ Az^4\ H^1$	29,91.
Eau.	$15\ H^2\ O$	38,19.
		100,00.

(*Ann. Chim. Phys.*, t. 19, p. 90.)

D'après M. Berzélius (*Traité de Chimie*, t. 4, p. 96), il existerait deux phosphates ammoniaco-magnésiens : un *neutre*, obtenu en mélangeant des solutés chauds de sulfate de magnésie et de phosphate ammoniaque : le sel

déposé par refroidissement, sous la forme d'une poudre aiguillée, serait composé de

$$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\underline{P}}\,Mg^2 + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}\,Az^4\,H^{12},\ H^4\,O^2 + H^{16}\,O^8.$$

soit :

Phosphate de magnésie. . . .	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\underline{P}}\,Mg^2$	36,55.
Phosphate d'ammoniaque . .	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\underline{P}}\,Az^4\,H^{12}$	34,27.
Eau.	$10\ H^2\,O$	29,18.

Ce sel ne diffère de celui de M. Riffaut que par 5 atomes d'eau en moins. Décomposé par le feu, il devrait, comme le sel de Fourcroy, se convertir en biphosphate de magnésie, susceptible de donner des marques d'acidité lorsqu'on le fait bouillir dans l'eau.

L'autre phosphate double de M. Berzélius, est un sel *bibasique*, obtenu en décomposant du sous-phosphate d'ammoniaque, par du sulfate de magnésie. Il se dépose sous forme d'une poudre cristalline, contenant 38 parties d'eau, 14,44 d'ammoniaque, et 47,56 de phosphate de magnésie. Cette composition paraît être la même d'abord que celle assignée, par M. Riffaut, à son phosphate ammoniaco-magnésien ; mais il y a cette grande différence que, dans le sel de M. Berzélius, un seul atome d'acide phosphorique est combiné à 2 atomes de magnésie et à 4 atomes d'ammoniaque. La formule du sel bibasique est donc $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\underline{P}}\,Mg^2,\ Az^4\,H^{12} + 10\ H^2\,O$. Ce sel ne diffère du sel neutre de M. Berzélius que par un atome d'acide phosphorique en moins. Il produit du phosphate de magnésie neutre, par sa décomposition au feu.

Enfin, M. Thomas Graham, qui s'est acquis une juste célébrité par ses recherches sur la constitution des sels, et, en particulier, sur celle des phosphates et de l'acide phosphorique, est venu renverser tout ce qu'on croyait savoir sur le phosphate ammoniaco-magnésien. Suivant

lui, il n'en existe qu'un seul, quel que soit le procédé par lequel il ait été obtenu. Ce sel ne contient qu'un équivalent d'ammoniaque, au lieu de deux admis par M. Riffaut et par M. Berzélius, et il a pour formule

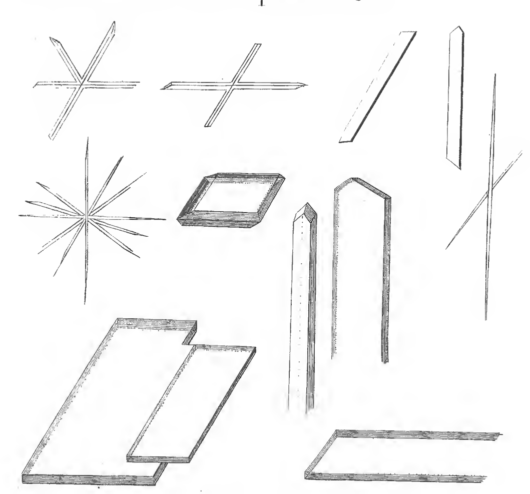
$$\dddot{\underline{P}}\ Mg^2,\ Az^2\ H^6 + 13\ H^2\ O.$$

Acide phosphorique . .	892,285	28,92	45,67.
Magnésie.	516,704	16,75	
Ammoniaque	214,474	6,95	6,95.
Eau.	1462,227	47,38	47,38.
	3085,690	100,00	100,00.

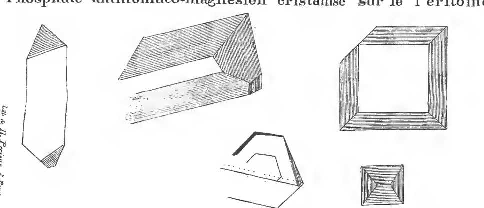
(*Répertoire de Chimie*, t. 2, p. 37.)

Quelle que soit l'autorité de M. Graham, en pareille matière, cependant l'autorité non moins grande de M. Berzélius, jointe à une différence de forme bien tranchée dans les deux sels, que le chimiste suédois a désignés sous les noms de sel *neutre* et de sel *bibasique*, devait faire regarder la question comme non encore résolue. Toutes les fois, en effet, que l'on agit sur des liqueurs neutres ou acidules, on obtient un sel en cristaux bien définis, durs et transparents, dérivés d'un prisme droit triangulaire, tandis qu'en opérant avec des liqueurs alcalines, le sel se présente toujours en particules indéterminables, mais qui ont une tendance constante à se grouper sous des angles de 60 degrés, comme les rayons d'un hexagone régulier. Il m'a donc paru intéressant de dissiper toutes les incertitudes qui pouvaient rester à cet égard. Mais, avant d'exposer le résultat de mes expériences, je rappellerai la composition des phosphates simples, qui concourent à la formation du phosphate double.

Pl. 1re Cristallisation du Phosphate de Magnésie.



Phosphate ammoniaco-magnésien cristallisé sur le Péritoine.



Lith. de H. Periaux à Rouen

Pl. II. Phosphate ammoniaco-magnésien artificiel, *préparé avec des liqueurs neutres ou acidules.*

G C B A A H I Z a b X Y D K J E L F

Lith. de H. Periaux à Rouen

1 5 cm

Phosphate de magnésie.

Il existe, sans aucun doute, plusieurs phosphates de magnésie ; mais le plus connu est celui que l'on obtient en précipitant l'un par l'autre dcux solutés neutres de phosphate de soude et de sulfate de magnésie. Lorsque les deux liqueurs sont concentrées, il se produit immédiatement un précipité très abondant de phosphate de magnésie, qui paraît tout-à-fait amorphe, lorsqu'on l'examine au microscope. Mais, lorsque les solutés sont suffisamment étendus, ou que l'on filtre, après quelque temps de repos, le mélange concentré qui a produit un premier précipité amorphe de phosphate de magnésie, on obtient des cristaux finis et transparents, qui sont généralement de longs prismes rectangulaires et aplatis, dont la base est inclinée sur les deux faces latérales, suivant deux angles de 60 et de 120 degrés, ou qui sont terminés par deux facettes en biseau, toujours inégales, et qui forment, avec les mêmes faces, des angles de 120 degrés. Souvent les prismes sont presque carrés, fort longs et entrecroisés, ou réunis en un centre commun, en suivant la direction des rayons d'un hexagone régulier. Souvent, enfin, les prismes sont encore plus étroits, terminés par un long biseau acéré, et réunis en grand nombre, sous la forme de houppes rayonnées. (*Voyez* la planche I[ere].)

Le phosphate de magnésie contient une forte proportion d'eau de cristallisation, et s'effleurit promptement à l'air libre. D'après M. Anatole Riffaut, et d'après M. Berzélius, il contiendrait 14 atomes d'eau ; mais M. Graham en admet un de plus, qui joue le rôle de base avec la magnésie ; de sorte que ce sel est tribasique, comme celui de soude qui a servi à lc former. Ainsi considéré,

sa formule devient $\dddot{\underline{P}}\ Mg^2,\ H^2O + 14\ H^2O$; il est composé de

Acide phosphorique	1 at.	892,285	28,81	45,50.
Magnésie.	2	516,704	16,69	
Eau	15	1687,185	54,50	54,50.
		3096,174	100,00	100,00.

Phosphates d'ammoniaque.

Nous reconnaissons quatre phosphates d'ammoniaque.

1° Un *phosphate neutre* obtenu en neutralisant, par l'ammoniaque, un soluté d'acide phosphorique moyennement étendu. Le mélange, qui s'était échauffé, cristallise en refroidissant. Le sel paraît formé de

$$\dddot{\underline{P}}\ Az^4\ H^{12} + 3\ H^2\ O.$$

Il ne contient pas d'eau de cristallisation, 2 des atomes d'eau étant essentiels à la production de l'oxide d'ammonium, et le troisième complétant le nombre d'atomes de base demandé par l'acide phosphorique. Ce sel réagit comme un alcali, perd de l'ammoniaque à l'air et devient acidule. Il est très soluble dans l'eau. On peut l'obtenir directement à l'état de dissolution, en saturant de l'acide phosphorique étendu par de l'ammoniaque affaiblie, jusqu'à ce que la liqueur cesse de rougir le tournesol, sans ramener au bleu le tournesol rougi. A ce point, la liqueur produit des phosphates neutres insolubles par double décomposition. Elle dégage de l'ammoniaque à l'air, et y devient acidule.

2° *Phosphate d'ammoniaque acidule.* Ce sel se forme lorsqu'on évapore à l'air un soluté de phosphate neutre, jusqu'à le faire cristalliser. Beaucoup de chimistes l'ont

confondu avec le biphosphate ; mais M. Mitscherlich l'en a distingué, en observant qu'il précipite le chlorure de barium, tandis que le biphosphate ne produit pas cet effet. C'est ce phosphate acidule qui constitue le plus ordinairement le phosphate d'ammoniaque cristallisé du commerce.

3° *Biphosphate d'ammoniaque*. On l'obtient en ajoutant au sel précédent assez d'acide phosphorique pour qu'il cesse de précipiter le chlorure de barium. On peut l'obtenir cristallisé par l'évaporation. Il est formé de

$$\underline{\dot{\ddot{P}}}\ Az^2\ H^6 + 3\ H^2\ O.$$

De ces 3 atomes d'eau, un seul appartient à l'oxide d'ammonium, et les deux autres doivent être considérés comme basiques. Ce sel, de même que le phosphate neutre, ne contient donc pas, en réalité, d'eau de cristallisation.

4° *Sous-phosphate d'ammoniaque*. On l'obtient en versant de l'ammoniaque en excès dans un soluté de phosphate neutre ou de phosphate acidule. Lorsque les liqueurs sont concentrées, le mélange se prend presqu'en masse, à cause du peu de solubilité du sous-phosphate formé. Pour obtenir ce sel en solution, il suffit d'ajouter au mélange précédent assez d'eau pour redissoudre le précipité. Il exhale à l'air une forte odeur ammoniacale, et repasse peu à peu à l'état de phosphate neutre, puis de phosphate acidule.

Voici maintenant les effets obtenus en mélangeant les quatre sels précédents avec un soluté de sulfate de magnésie.

Phosphates ammoniaco-magnésiens.

1° Le biphosphate d'ammoniaque est tout-à-fait sans action sur le sulfate de magnésie. S'il se forme un sel

double, il reste entièrement dissous dans l'acide phosphorique en excès.

2° En mélangeant à froid deux solutés de phosphate acidule d'ammoniaque et de sulfate de magnésie, il se produit un trouble qui augmente peu à peu, et qui se convertit en un précipité sablonneux peu abondant. *La liqueur est plus acide qu'auparavant*, bien que l'acidité du phosphate employé se trouve étendue par le soluté du sel magnésien. Le précipité, examiné au microscope, présente :

A. Des pyramides rectangulaires dont le sommet est une arète parallèle à la base. (*Voyez* la planche II.)

B. Des pyramides semblables, dont l'arète culminante est remplacée par une facette.

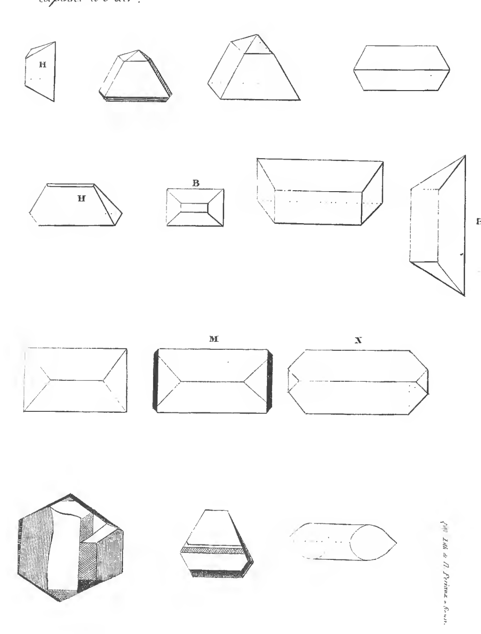
C. Des cristaux A, dont toutes les arètes sont remplacées par des facettes.

D, E. Des prismes en apparence quadrangulaires ou hexaèdriques, terminés par des pyramides obliques, à faces rhombes inégales.

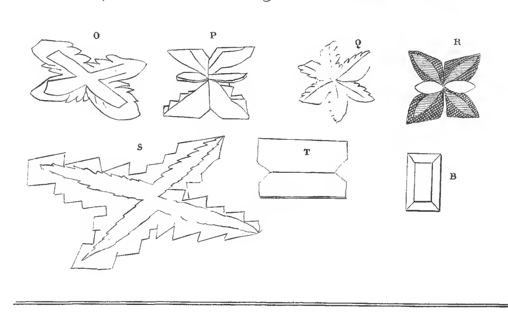
3° En opérant avec le phosphate neutre d'ammoniaque, on obtient des résultats différents, suivant qu'on verse ce sel dans le sulfate de magnésie, ou qu'on opère d'une manière inverse. En laissant tomber, par exemple, une goutte de sulfate de magnésie dans un soluté de phosphate neutre d'ammoniaque, on obtient une précipitation instantanée, dont les parties, vues au microscope, offrent des cristaux de forme carrée, triangulaire ou trapézoïdale, mais terminés par des arêtes ondulées, et offrant des surfaces bosselées ou plissées.

En opérant sur une plus grande masse de liqueurs, sans proportions déterminées, mais en employant toujours un excès de phosphate d'ammoniaque, j'ai obtenu, tantôt des cristaux triangulaires spéroïdaux entiers ou échancrés en cœur (F), tantôt des rosaces irrégulières formées de cristaux

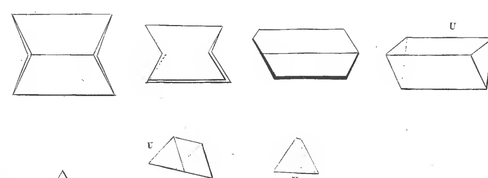
Pl. III. Phosphate ammoniaco-magnésien *formé dans l'urine exposée à l'air.*



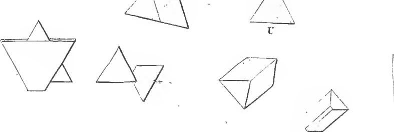
PI. IV. *Phosphate ammoniaco - magnésien de* **M. A. Riffaut.**



Phosphate double formé en ajoutant du Phosphate de Soude *dans la Liqueur qui surnageait le sel précédent.*



Lith. de H. Périaux à Rouen



triangulaires réunis par un de leurs sommets en un centre commun. (P, R. Planche IV.)

4° La liqueur de l'expérience précédente, étant décantée de dessus le premier précipité qui s'y est formé, produit ensuite des cristaux très alongés (G), qui sont des prismes triangulaires terminés par une seule facette inclinée sur une arète. On prendrait, à l'apparence, ces cristaux pour la projection perpendiculaire de prismes quadrangulaires, terminés par deux facettes en biseau ; mais, en les faisant tourner sous le microscope, on s'aperçoit qu'ils n'ont que trois faces, et qu'ils sont terminés par une seule facette inclinée sur l'arête culminante, comme les extrémités d'un toit.

5° En versant une petite quantité de phosphate neutre d'ammoniaque dans un excès de sulfate de magnésie, on obtient une précipitation plus lente et plus régulière de phosphate ammoniaco-magnésien. On obtient, de cette manière :

H. des lames triangulaires équilatérales, entières ou inégalement tronquées sur les angles. L'épaisseur de ces cristaux est généralement fort petite. Tantôt la troncature supérieure forme couteau, ou se réduit à une arête ; tantôt elle présente une étroite facette triangulaire (I) ; la face opposée est plus large. On voit que ces cristaux sont encore en réalité des pyramides rectangulaires cunéiformes et tronquées, dont la base est très étroite, et dont la hauteur est presqu'égale à la largeur.

On voit, en outre, des pyramides tronquées à base presque carrée (B), des cristaux en apparence prismatiques, droits et rectangulaires, terminés par deux facettes en biseau très inégal (M, N. Planche III) ; enfin, des prismes en apparence hexaédriques terminés par deux pyramides à six faces (x et y. Planche II.)

6° On obtient des cristaux très réguliers, toujours en

employant le phosphate neutre d'ammoniaque ; mais en étendant assez les deux solutés pour que la précipitation du phosphate double se fasse très lentement. Dans cette circonstance , les cristaux sont presqu'exclusivement des pyramides à base rectangulaire presque carrée. Le sommet de la pyramide est toujours terminé par une courte arête (A), ou tronqué par une facette (B).

7° On a fait chauffer les deux solutés de sulfate de magnésie et de phosphate neutre d'ammoniaque, avant de les mélanger. Il en est résulté une précipitation instantanée et abondante qui augmente encore par le refroidissement. La liqueur refroidie a perdu l'odeur ammoniacale qu'elle exhalait étant chaude, et elle rougit assez fortement le tournesol. Les cristaux sont des prismes triangulaires dont une arête est généralement remplacée par une facette. Mais, à la différence de ceux qui sont formés à froid (G, H, I), les deux facettes terminales, au lieu d'être inclinées vers la facette de l'arête culminante, le sont en sens contraire (J, K), de sorte que le faîte du toit ou de la pyramide est plus long que le rectangle qui lui sert de base. Ces singuliers cristaux, vus perpendiculairement au microscope, suivant la ligne *a*, *b*, simulent un prisme hexaèdre terminé par deux pyramides tronquées (*y*, *z*), de même que les cristaux I, vus perpendiculairement, simulent des octaèdres cunéiformes tronqués, à base rectangulaire (*z*). Je ne pense pas avoir trouvé un seul octaèdre rectangulaire, ou prisme rectangulaire, ni un seul prisme véritablement hexaèdre. Un cristal encore plus singulier est un tetraèdre irrégulier L, qui résulte de l'annulation complète de la base rectangulaire du cristal K.

Tous les cristaux décrits jusqu'ici, ayant été obtenus avec des liqueurs neutres ou acidules, appartiennent au phosphate ammoniaco-magnésien que M. Berzélius a con-

sidéré comme *neutre*, bien que, déjà, la forte acidité développée dans les liqueurs surnageantes puisse nous faire considérer ce précipité comme basique. C'est encore au même sel qu'il convient de rapporter les cristaux si nets et si transparents que l'on observe quelquefois dans certaines urines neutres ou faiblement alcalines, au moment de l'émission, et qui se forment constamment lorsque l'urine normale passe à l'alcalescence, par une exposition de quelques jours à l'air libre. J'ai représenté, dans la planche III, les cristaux que j'ai observés dans ces deux circonstances. Les plus remarquables et les plus beaux sont des prismes triangulaires M et N, terminés par deux facettes, l'une triangulaire, l'autre trapézoïdale et de grandeur variable.

M. Anatole Riffaut a donné, pour préparer le phosphate ammoniaco-magnésien, un procédé dont le produit affecte des formes bizarres et mal définies. Ce procédé consiste à verser, dans un soluté mixte de sulfate de magnésie et de bicarbonate d'ammoniaque, un soluté de phosphate de soude; à l'instant même, il se produit une vive effervescence et une abondante précipitation de phosphate insoluble, qui se trouve représenté planche IV, lettres O, P, Q, R. Après la précipitation, la liqueur reste neutre. Cette liqueur, abandonnée à elle-même, fournit encore quelques cristaux figurés B, S, T.

Enfin, en ajoutant à la liqueur surnageante une nouvelle quantité de phosphate de soude, on obtient la cristallisation la plus simple et la plus régulière de phosphate ammoniaco-magnésien; les cristaux étant, pour la plupart, des prismes droits triangulaires, à base équilatérale. Cette forme est évidemment la forme primitive d'où sont dérivées toutes les autres.

J'arrive, maintenant, au phosphate bibasique de M. Berzélius. En mêlant ensemble des solutions peu étendues de

sous-phosphate d'ammoniaque et de sulfate de magnésie, on obtient une précipitation si instantanée et si abondante, que le précipité paraît complètement amorphe au microscope. Mais, lorsque les solutés sont très étendus, on obtient des aiguilles acérées, représentées Planche V, ou des agglomérations en forme de feuilles pinnatifides qui se joignent ou se croisent sous des angles de 60 degrés, et qui offrent souvent des dessins en étoile à six rayons, d'une grande régularité. On obtient exactement les mêmes formes, en ajoutant de l'ammoniaque en excès dans l'urine humaine, ou dans les liqueurs étendues qui proviennent de précipitations opérées avec le phosphate acidule ou le phosphate neutre d'ammoniaque. Cette cristallisation microscopique, qu'il est toujours facile de reproduire, est même un très bon caractère pour reconnaître la présence de la magnésie dans les minéraux, ou celle du phosphate de magnésie ou du phosphate ammoniaco-magnésien, dans l'urine ou dans les calculs urinaires.

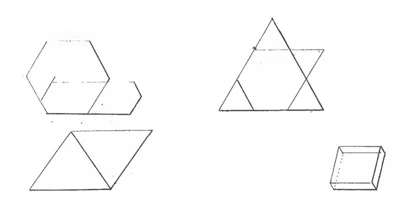
Cette forme, si remarquable et si constante, du phosphate ammoniaco-magnésien préparé sous l'influence d'un excès d'ammoniaque, m'a fait partager anciennement l'opinion de ceux qui pensaient, avec M. Berzélius, qu'il existait deux phosphates ammoniaco-magnésiens [1].

D'ailleurs, à cette époque, je ne connaissais pas l'opinion précise de M. Graham, sur l'identité des deux sels, et, lorsque je voyais une même liqueur produire d'abord du phosphate bibasique, et ensuite du phosphate neutre de M. Berzélius, je pouvais tout aussi bien attribuer cet effet au passage constant de la liqueur, de l'état alcalin à l'état neutre ou acidule, qu'à l'influence du repos et du temps sur la formation des cristaux. Aussi avais-je toujours eu l'intention de lever les doutes qui me restaient à cet égard,

[1] Voir le Journal l'*Expérience*, t. 1, p. 195, 280 et 407.

PL. V. Phosphate ammoniaco-magnésien bibasique de M. Berzélius.

Phosphate formé par la décomposition incomplète du *Phosphate ammoniaco-magnésien, au moyen de la Soude caustique.*



en faisant l'analyse de tous ces phosphates. C'est cette dernière partie de mon travail qu'il me reste à exposer.

ANALYSE *du phosphate ammoniaco-magnésien régulièrement cristallisé, ou phosphate* neutre *de M.* Berzélius.

(1.) Un gramme de phosphate double calciné a laissé 0,45 de phosphate de magnésie.

(2.) Le même sel a été préalablement séché dans le vide, aidé de l'action du chlorure de calcium. Le sel, examiné au microscope, paraissait effleuri à la surface. 5 gram. chauffés au rouge, ont laissé 2,25 de phosphate de magnésie, ou 45,2 pour 100.

(3.) 2 grammes de phosphate ont été dissous dans l'acide chlorhydrique, évaporés à siccité et fortement chauffés. Il est resté 0,90 de phosphate de magnésie, ou 45 pour 100.

(4.) 2 grammes de phosphate neutre, séché à l'air libre, ont produit, par la calcination, 0,90 de phosphate de magnésie, ou 45 pour 100.

(5.) 2 gr. 92 de phosphate neutre ont été introduits dans une petite cornue de verre, avec un excès d'acide chlorhydrique. On a adapté pour récipient un matras à deux cols alongés, qui plongeait entièrement dans l'eau et contenait lui-même une petite quantité d'eau. On a chauffé très graduellement la cornue dans un fourneau de réverbère, jusqu'au rouge, et on l'a entretenue dans cet état pendant deux heures. Une partie du sel ammoniac a passé dans le récipient ; mais une partie aussi s'est arrêtée dans le col de la cornue ; on a coupé ce col entre le sel et la panse ; on l'a lavé avec de l'eau distillée ; on l'a séché et réuni au restant de la cornue. Le tout, pesé ensemble, a donné, la tare étant déduite, le poids du phosphate de magnésie. Il y en avait 1,33 gr., ou 45,55 pour 100.

(6.) 2 grammes de phosphate double ont été traités comme dans le paragraphe précédent. Il en est résulté 0,92 de phosphate de magnésie, ou 46 pour 100.

(7, 8.) Deux dernières expériences ont été faites avec des balances d'une grande sensibilité. Dans la première, 3 grammes de phosphate double ont perdu, par la calcination, 1,652, ou 55,07 pour 100. Reste, pour le phosphate de magnésie, 44,93. Dans la seconde, 2 gram. de phosphate double ont perdu 1,105, ou 55,25 pour 100; ce qui donne 44,75 pour le phosphate de magnésie.

Détermination de la magnésie.

(9.) 0,45 gram. de phosphate de magnésie provenant de la première opération, ont été dissous dans l'acide chlorhydrique, et précipités à chaud, par la soude caustique. Le précipité a été soumis à l'ébullition, lavé, séché et calciné. Il pesait 0,19 gram.

(10.) 2,87 gram. de phosphate double ont été traités de la même manière, et ont produit 0,55 de magnésie, ou 19,16 pour 100.

Détermination de l'ammoniaque.

(11.) Tout le sel ammoniac provenant de l'expérience 5e, tant celui du ballon que celui du col de la cornue, a été réuni dans une capsule, et évaporé à siccité, à la chaleur du bain-marie. Il est resté 0,71 de chlorhydrate d'ammoniaque, représentant 0,2174 d'ammoniaque. Cette quantité répond à 7,78 d'ammoniaque pour 100 de phosphate ammoniaco-magnésien.

(12.) Dans la 6e expérience, 2 grammes de phosphate double ayant été chauffés dans une cornue, avec de l'acide chlorhydrique, il en est résulté 0 gr. 46 de sel ammoniac, séché à la température du bain-marie. Cette quantité répond à 0,1473 d'ammoniaque, ou à 7,37 pour 100.

Analyse *du phosphate ammoniaco-magnésien, de M.* Riffaut.

Ce sel est resté quinze jours renfermé sous un récipient plein d'air, avec du chlorure de calcium.

(13.) 2 gr. 25 ayant été fortement calcinés, le phosphate de magnésie pesait 0,99, ou 44 pour 100.

(14.) 2,15 de phosphate double ont perdu 1,198, ou 55,72 pour 100, par la calcination. Le phosphate de magnésie pesait donc 0,952, ou 44,28 pour 100.

(15.) 2,48 de phosphate double ont été traités dans une cornue par l'acide chlorhydrique (*voyez* le n° 5). Le phosphate de magnésie pesait 1,10, ou 44,3 pour 100. Le chlorhydrate d'ammoniaque pesait 0,505, ou 20,36 pour 100, répondant à 6,52 d'ammoniaque.

Analyse *du phosphate ammoniaco-magnésien bibasique de M.* Berzélius.

I. Phosphate bibasique obtenu en sursaturant d'ammoniaque la liqueur de précipitation du phosphate neutre. Le précipité a été lavé avec de l'eau additionnée d'ammoniaque, puis exprimé et séché sous un récipient plein d'air, avec du chlorure de calcium. Le sel était parfaitement sec. Il exhalait, à l'air, une faible odeur ammoniacale.

(16.) 2 gram. de sel, chauffés au rouge, ont laissé 0,92 de phosphate de magnésie, ou 46 pour 100.

(17.) 2 autres gram. ont laissé 0,90, ou 45 pour 100.

(18.) 2,12 gram. ont été chauffés dans une cornue avec de l'acide chlorhydrique. Tout le sel ammoniac dissous et desséché au bain-marie, pesait 0,43, répondant, pour 100 parties, à 6,496 d'ammoniaque.

(19.) 2 gram. traités de même ont produit 0,395 de

sel ammoniac, qui contiennent 0,1265 d'ammoniaque, ou 6,325 pour 100.

(20.) 2 gram. ont été dissous dans l'acide chlorhydrique et précipités par la soude caustique en excès. La magnésie calcinée pesait 0,38, ou 19 pour 100.

II. Phosphate bibasique obtenu par la précipitation directe du sous-phosphate d'ammoniaque et du sulfate de magnésie. Le précipité a été lavé à l'eau ammoniacale, et séché dans de l'air sec et froid.

(21.) 2 gram. chauffés au rouge ont laissé 0,90 de phosphate de magnésie, ou 45 pour 100.

(22.) 1,45 ont été chauffés dans une cornue avec de l'acide chlorhydrique. Le sel ammoniac pesait 0,305, représentant 0,09769 d'ammoniaque, ou 6,63 pour 100.

III. Phosphate bibasique obtenu par double décomposition du sulfate de magnésie et du sous-phosphate d'ammoniaque, avec excès d'ammoniaque. Le précipité a été lavé promptement à l'eau distillée, et la dessiccation a eu lieu sous un récipient d'air desséché.

(23.) 5 gram. ayant été calcinés, ont laissé 2,23, ou 44,6 pour 100 de phosphate de magnésie.

(24.) 1,5 ont été traités par l'acide chlorhydrique. Il en est résulté 0,33 de sel ammoniac, ou 22 pour 100, répondant à 7,0466 d'ammoniaque.

(25.) 2 gr. 03 ont été traités de la même manière après la distillation; le phosphate de magnésie pesait 0,955, lesquels se sont réduits à 0,925, par une forte calcination. Cette dernière quantité répond à 45, 5 pour 100. Le sel ammoniac pesait 0,41 ou 20,2 pour 100, représentant 6,47 d'ammoniaque.

Même en ajoutant, aux 0,41 de sel ammoniac, les 0,025, de diminution éprouvée par le phosphate de magnésie, lors de la 2e calcination, on trouve au plus 0,435 de sel ammoniac, répondant à 21,43 pour 100, ou à 6,864 d'ammoniaque.

Conséquences.

Quelles que soient les variations observées dans les analyses précédentes, variations que j'attribue en grande partie au peu de sensibilité de la balance qui m'a servi dans la plupart des expériences, il est difficile de ne pas en conclure qu'il n'y a qu'un seul phosphate ammoniaco-magnésien, et qu'il est composé, à fort peu de chose près, comme l'a vu M. Graham.

D'abord, il est certain qu'il ne contient que 2 atomes ou un équivalent d'ammoniaque ; et l'on peut même remarquer que le phosphate *neutre* de M. Berzélius est le seul qui m'ait donné une quantité un peu plus forte d'alcali (7,57 pour 100) ; la moyenne de tous les autres étant 6,58.

A cette occasion, je reviendrai sur une assertion de M. Graham, que je crois inexacte. D'après ce savant chimiste, le phosphate ammoniaco-magnésien peut être chauffé jusqu'au terme de l'eau bouillante, et perdre 10 atomes d'eau, sans dégager aucune partie de l'ammoniaque qu'il contient. A une époque où je pouvais croire encore à la non-identité des deux phosphates de M. Berzélius, j'ai mis une quantité égale des deux sels dans deux tubes fermés, et je les ai chauffés graduellement dans un même bain-marie, jusqu'à la température de 100 degrés. A 50 degrés, une trace d'humidité a paru dans la partie supérieure des deux tubes; à 60 degrés, l'eau augmente faiblement; à 70 degrés, les deux phosphates donnent un indice d'odeur ammoniacale ; à 75 degrés, le dégagement de l'ammoniaque est plus sensible, continu et paraît à peu près égal dans les deux. Cependant, le papier rouge de tournesol bleuit un peu plus vîte et plus fortement avec le phosphate bibasique ; ce qui tient probablement au faible état d'agrégation de ce dernier sel ; à 100 degrés, le

dégagement est tout-à-fait manifeste ; enfin, le phosphate double, soumis à l'ébullition au milieu de l'eau, donne lieu à un fort dégagement d'ammoniaque, et la liqueur filtrée forme, en se refroidissant, des cristaux de phosphate neutre, de M. Berzélius. Autrefois, cette expérience me paraissait venir tout-à-fait à l'appui de la diversité des deux sels. Aujourd'hui, il faut bien reconnaître que le sel, en cristallisant par refroidissement, se reconstitue de la même manière qu'auparavant ; c'est-à-dire qu'il s'empare de toute l'ammoniaque qui peut rester dans la liqueur. Celle-ci, alors, ne retient plus que du phosphate de magnésie.

Quant à la quantité de phosphate de magnésie qui existe dans le sel triple, je pense que M. Graham, en la fixant à 45,67 pour 100, l'a portée un peu trop haut. Mais je suis amené à cette conclusion, plutôt par une considération théorique, déduite de la composition du phosphate simple de magnésie, telle que M. Graham l'a déterminée lui-même, que par les résultats rigoureux de l'analyse, qui m'ont offert trois fois un nombre plus élevé que celui de M. Graham.

Cependant, je ferai remarquer que, même en admettant ces trois résultats, la moyenne générale tombe au-dessous de 45 centièmes. Ainsi, huit expériences faites sur le phosphate neutre de M. Berzélius, ont donné, pour le phosphate de magnésie, une moyenne de.. . . 45,18.

La moyenne de cinq expériences faites sur le phosphate bibasique est de. . . . . 45,20.

Et celle de trois expériences faites avec le phosphate double de M. Riffaut, est. . . . . 44,19.

Moyenne générale. . . . . . 44,85.

Il me reste à parler de la magnésie. La détermination quantitative de cette base est fort difficile à établir, lorsqu'on se borne, ainsi que je l'ai fait, à vouloir la séparer

du phosphate simple ou triple, par le moyen d'un alcali fixe. Deux expériences que j'ai déjà rapportées (nos 9 et 10) m'ont donné 19 et 19,16 de magnésie calcinée pour 100 de phosphate neutre de M. Berzélius. Une autre expérience, faite sur le phosphate bibasique m'ayant encore donné 19 de magnésie, et une sur le phosphate de M. Riffaut, 19,48, j'avais cru pouvoir conclure de cet accord remarquable que 100 parties de phosphate double contenaient, en effet, 19 de magnésie, ou 2 atomes 1/2. Mais j'obtins une autre fois 30 de produit calciné, et une autre fois encore 21. Enfin, une dernière fois, je remarquai que le précipité, qui était très lourd, brillant et cristallin, offrait, au microscope, des lames hexagonales, des triangles équilatéraux et des lames rhomboïdales, qui indiquaient suffisamment la présence d'un sous-sel phosphatique. Je pensai donc que le produit calciné des opérations précédentes pouvait bien être aussi un sous-phosphate, et, pour décomposer plus complètement le phosphate de magnésie, j'en mêlai 0gr.95, provenant du sel double de M. Riffaut, avec un excès de potasse pure. Je fis fondre à la chaleur rouge, et je retirai, par le lavage et la calcination, 0,37 de magnésie. Cette quantité répond à 38 pour 100 de phosphate de magnésie, ou à 17,52 pour 100 de phosphate ammoniaco-magnésien.

Une autre fois, je pris 5 gram. de phosphate de magnésie bien pulvérisé ; je les mélangeai avec 10 gram. de potasse pure, et je chauffai dans un creuset d'argent. Il en résulta une fritte blanche, ayant l'aspect de la potasse perlasse. Je pulvérisai, j'ajoutai 10 gram. de potasse, et je chauffai de nouveau au rouge. J'obtins alors une fusion pâteuse, qui devint complète par l'addition de cinq grammes de potasse. Le produit, lavé et calciné, a fourni 1,93 de magnésie, répondant à 38,6 de magnésie pour 100 de phosphate de magnésie, ou à 17,37 pour 100 de phos-

phate double. Une dernière opération m'a donné 17,5. L'accord de ces nombres pourrait encore faire croire à leur exactitude ; mais, comme ils sont en dehors de tout poids atomique, je pense que le produit retient encore une portion d'acide phosphorique[1], et je regarde comme plus exacts les résultats de MM. Riffaut et Graham, qui indiquent seulement 16 centièmes, ou 2 atomes de magnésie, dans ce phosphate double. Voici, en dernier résultat, quelle doit être la composition du précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, de quelque manière qu'il ait été obtenu.

Acide phosphorique	1 at.	892,285	27,90	44,04.
Magnésie.	2	516,204	16,14	
Ammoniaque. . . .	2	214,474	6,71	6,71.
Eau	14	1574,706	49,25	49,25.
		3197,669	100,00	100,00.

La quantité de phosphate de magnésie que j'admets ici est à peu près autant au-dessous de la moyenne donnée par l'expérience, que le nombre adopté par M. Graham est au-dessus. Ce qui me fait regarder le mien comme plus exact, c'est que la composition du phosphate ammoniaco-magnésien répond alors parfaitement à celle du phosphate de magnésie, dans laquelle l'atome d'eau basique se trouve remplacé par son équivalent, ou par deux atomes d'ammoniaque. C'est ce qui ressort de la comparaison des formules de ces deux sels :

Phosphate de magnésie. . . $= \underline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}}\ Mg^2\ H^2O + 14H^2O.$

Phosphate ammoniaco-magn. $= \underline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}}\ Mg^2Az^2H^6 + 14H^2O.$

[1] Peut-être aussi contient-il un peu d'argent ou d'oxide d'argent ; car le creuset avait été évidemment attaqué, et la magnésie calcinée était colorée en gris jaunâtre.